

# TERMOKIMIA

Sulistyani, M.Si.  
sulistyani@uny.ac.id

# Pendahuluan

Termokimia adalah cabang dari ilmu kimia yang mempelajari hubungan antara reaksi dengan panas.

## Cakupan

- Perubahan energi yang menyertai reaksi kimia
- Reaksi kimia yang berlangsung secara spontan
- Reaksi kimia dalam kedudukan kesetimbangan.

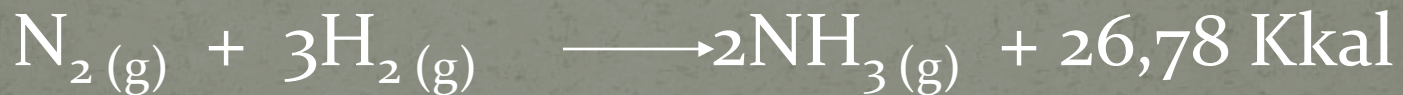


# REAKSI EKSOTERM DAN ENDOTERM

## 1. REAKSI EKSOTERM

Adalah reaksi yang pada saat berlangsung disertai pelepasan panas atau kalor. Panas reaksi ditulis dengan tanda positif.

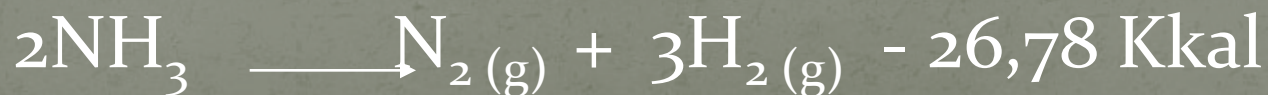
Contoh :



## 2. REAKSI ENDOTERM

Adalah reaksi yang pada saat berlangsung membutuhkan panas. Panas reaksi ditulis dengan tanda negatif

Contoh :



# PERUBAHAN ENTALPI ( $\Delta H$ )

## PENGERTIAN

Perubahan entalpi adalah perubahan panas dari reaksi pada suhu dan tekanan yang tetap, yaitu selisih antara entalpi zat-zat hasil dikurangi entalpi zat-zat reaktan.

Rumus :  $\Delta H = H_p - H_r$

$\Delta H$  : perubahan entalpi

$H_p$  : entalpi hasil reaksi

$H_r$  : entalpi zat reaktan.



# PERUBAHAN ENTALPI ( $\Delta H$ )

## 1. PADA REAKSI EKSOTERM



P dan Q = zat awal

R = zat hasil reaksi

x = besarnya panas reaksi

Menurut hukum kekekalan energi :

Isi panas (P + Q) = Isi panas R + x Kkal

$H(P + Q) = H(R) + x \text{ Kkal}$

$H(R) - H(P + Q) = -x \text{ Kkal}$

$$\Delta H = -x \text{ Kkal}$$

# PERUBAHAN ENTALPI ( $\Delta H$ )

## 2. PADA REAKSI ENDOTERM



Berlaku :

$$H (P + Q) - H (R) = x \text{ Kkal}$$

$$\Delta H = x \text{ Kkal}$$

### Kesimpulan :

Besarnya perubahan entalpi ( $\Delta H$ ) sama dengan besarnya panas reaksi, tetapi dengan tanda berlawanan.

### Contoh soal :

Hitung entalpi perubahan  $\text{CH}_4$  (g) menjadi  $\text{CO}_2$  (g) dan  $\text{H}_2\text{O}$ (g) Pada temperatur 298 °K, bila diketahui pada temperatur tersebut :  $\Delta H. \text{CH}_4 = -74,873 \text{ KJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta H. \text{O}_2 = 0,00 \text{ KJ mol}^{-1}$



# PERUBAHAN ENTALPI ( $\Delta H$ )

$\Delta H. CO_2 = - 393,522 \text{ KJ mol}^{-1}$  dan  $\Delta H. H_2O = -241,827 \text{ KJ mol}^{-1}$



$$\Delta H = H \{CO_2 + (2 \times H_2O)\} - H \{CH_4 + (2 \times O_2)\}$$

$$\Delta H = \{- 393,522 + (2 \times (- 241,827))\} - \{- 74,873 + (2 \times 0,000)\}$$

$$\Delta H = - 802,303 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Tanda negatif menunjukkan bahwa reaksi di atas merupakan reaksi **eksoterm**.

## PENENTUAN PERUBAHAN ENTALPI

Penentuan perubahan entalpi selalu dilakukan pada tekanan dan temperatur yang tetap. Untuk reaksi tertentu dapat ditentukan dengan kalorimeter.

Reaksi tertentu tersebut, antara lain :

1. Reaksi dalam larutan
2. Reaksi gas yang tidak mengalami perubahan koefisien antara sebelum dan sesudah reaksi.

$\Delta H = Q \text{ kalorimeter} + Q \text{ larutan}$

$Q \text{ kalorimeter} = C \text{ kalorimeter} \times \Delta T =$

$Q$  : kalor;  $C$  : kapasitas kalor ;  $\Delta T$  : perubahan suhu

Contoh :

Pada perubahan dari 12,425 gram karbon menjadi  $\text{CO}_2$  suhu reaksi yang semula  $30^\circ \text{C}$  mengalami kenaikan suhu sebesar  $0,484^\circ \text{C}$ . Apabila panas jenis kalorimeter  $200 \text{ Kkal} / \text{derajat}$ . Berapa  $\Delta H$  tiap mol karbon yang dibakar?



# HUKUM HESS

## Bunyi HUKUM HESS :

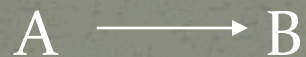
“Kalor reaksi dari suatu reaksi tidak bergantung apakah reaksi tersebut berlangsung satu tahap atau beberapa tahap”

## KEPENTINGAN :

Hukum Hess sangat penting dalam perhitungan kalor reaksi yang tidak dapat ditentukan secara eksperimen.

Contoh reaksi :

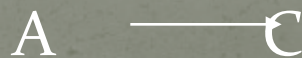
### 1. Reaksi langsung



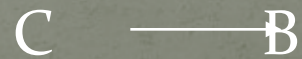
$$\Delta H_1 = x \text{ Kkal}$$

### 2. Secara tidak langsung

a) lewat C



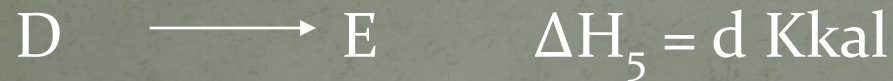
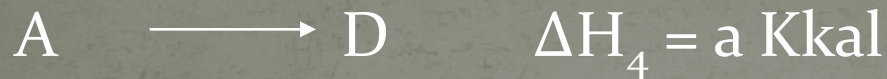
$$\Delta H_2 = b \text{ Kkal}$$



$$\Delta H_3 = c \text{ Kkal}$$

# HUKUM HESS

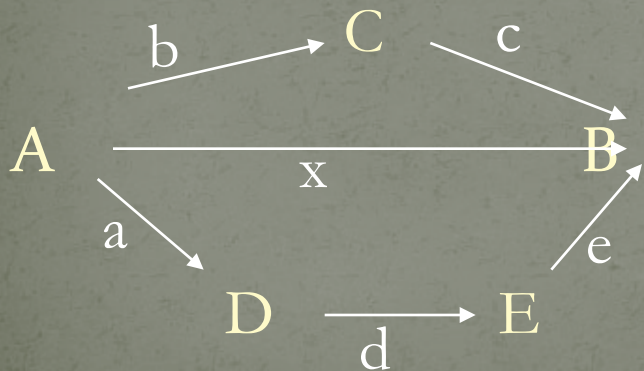
## b) Lewat D dan E



Maka berlaku hubungan :

$$x = b + c = a + d + e$$

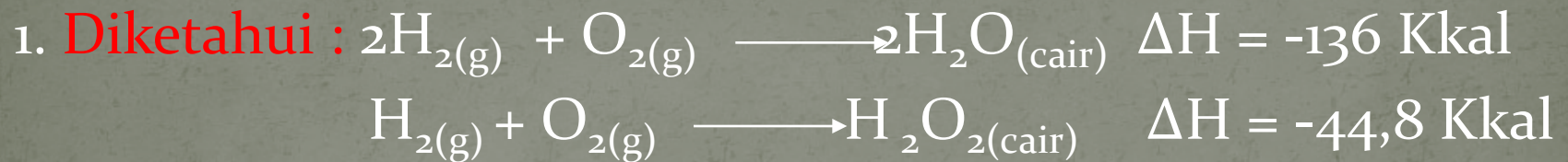
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$



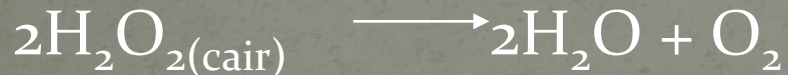


# HUKUM HESS

Contoh soal :



**Hitung  $\Delta\text{H}$  untuk reaksi :**



# HUKUM HESS

## 2. Diketahui :



Ditanyakan : berapa x pada reaksi :





# ENERGI IKATAN

## PENGERTIAN

Energi ikatan adalah jumlah energi yang **diperlukan** atau yang **timbul** untuk memutuskan atau menggabungkan suatu ikatan kimia tertentu.

Pada reaksi eksoterm, besarnya energi yang timbul dari Penggabungan ikatan **lebih besar** daripada energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan.

Besarnya energi ikatan ditentukan secara eksperimen :

# ENERGI IKATAN

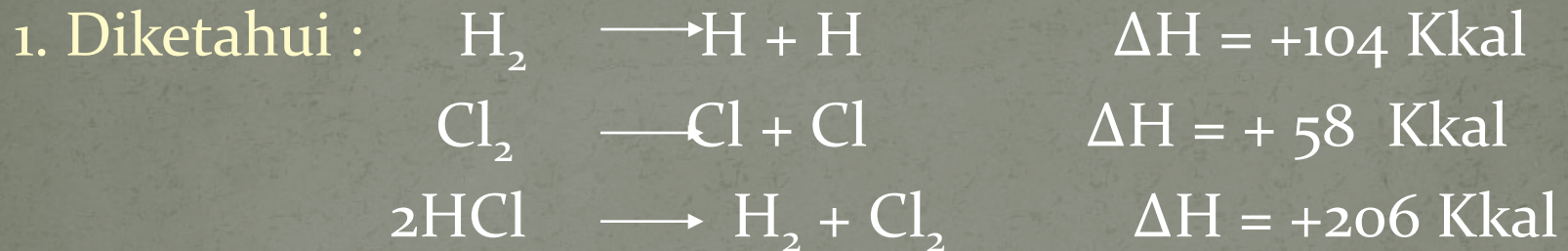
## ENERGI IKATAN

IKATAN	Kkal/mol	IKATAN	Kkal/mol
H – H	104	Br – Br	46
H – F	135	I – I	36
H – Cl	103	C – C	83
H – Br	88	C – H	99
H – I	71	N – H	93
F – F	37	N – N	226
Cl – Cl	58	O – O	119
C – Cl	79	O – H	111

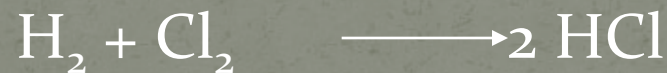


# ENERGI IKATAN

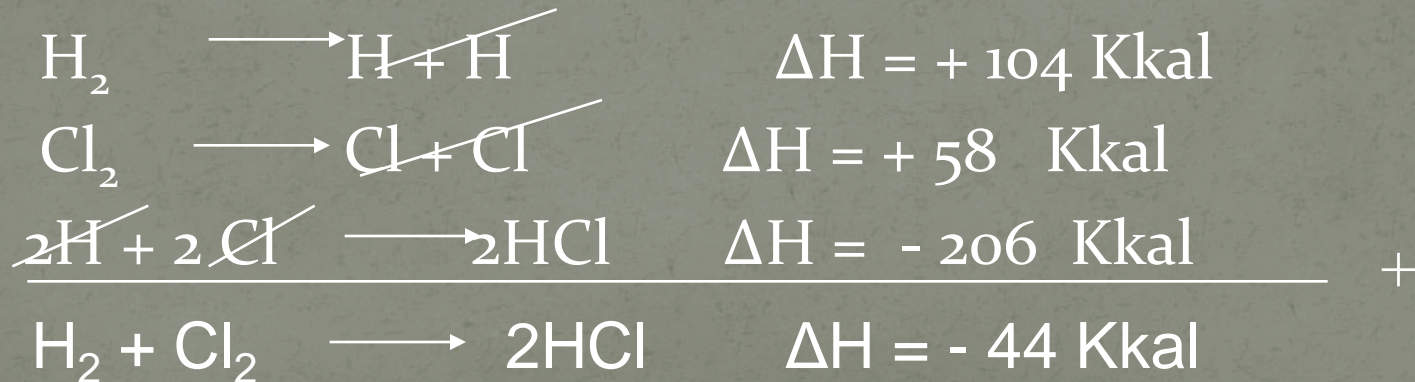
## CONTOH SOAL



**Ditanyakan :**  $\Delta\text{H}$  pada reaksi berikut :



**Jawab :**



Jadi  $\Delta\text{H} = - 44 \text{ Kkal}$

# ENERGI IKATAN

2. Diketahui : kalor pembentukan  $\text{CH}_4(\text{g}) = -17,9 \text{ Kkal}$   
Kalor penguapan C (grafit) =  $+170 \text{ Kkal}$   
Kalor disosiasi  $\text{H}_2 = +104 \text{ Kkal}$

**Ditanyakan :** energi ikatan rata-rata C - H ?



# ENERGI IKATAN

## HUBUNGAN ANTARA ELEKTRONEGATIVITAS DENGAN ENERGI IKATAN

Linus Pauling (1912) : Jika gas  $P_2$  bereaksi dengan gas  $Q_2$ , maka seharusnya energi ikatan  $P-Q$  = rata-rata energi ikatan  $P-P$  dan  $Q-Q$  . Ternyata hasil eksperimen menunjukkan Adanya kelebihan energi ( $\Delta$ )  $\rightarrow$  untuk stabilitas ikatan  $P-Q$

# ENERGI IKATAN

## ENERGI DISSOSIASI IKATAN :

Perubahan entalpi dalam proses pemutusan ikatan, dengan pereaksi dan hasil reaksi dalam keadaan gas.

Pada reaksi :  $P_2 + Q_2 \rightarrow 2PQ$ , berlaku :

$$D_{P-Q} = \frac{1}{2} (D_{P-P} + D_{Q-Q}) + \Delta$$

Keterangan :

$D_{P-Q}$  = energi dissosiasi dari ikatan P-Q

$D_{P-P}$  = energi dissosiasi dari ikatan P-P

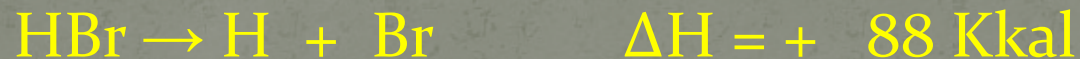
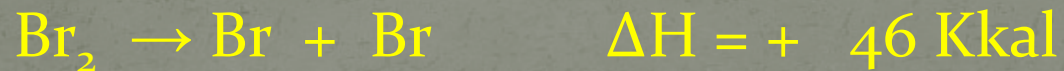
$D_{Q-Q}$  = energi dissosiasi dari ikatan Q-Q

$\Delta$  = kelebihan energi untuk kestabilan ikatan P-Q



# ENERGI IKATAN

Contoh Soal :



Ditanyakan : Selisih elektronegatifitas H dengan Br

Jawab :

$$\Delta = D_{\text{H-Br}} - \frac{1}{2} ( D_{\text{H-H}} + D_{\text{Br-Br}} )$$

$$= 88 - \frac{1}{2} ( 104 + 106 )$$

$$= 88 - 75$$

$$= 13 \text{ Kkal}$$

# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Hukum I Termodinamika : Hukum kekekalan masa dan energi, yaitu : energi tidak dapat diciptakan dan dimusnahkan.

Secara matematis dirumuskan sbb :

1. Bilamana dalam suatu sistim terjadi perubahan energi, maka besarnya perubahan energi ini ditentukan oleh dua faktor :
  - a. energi panas yang diserap ( $q$ )
  - b. usaha (kerja) yang dilakukan oleh sistim ( $w$ )

Untuk sistim yang menyerap panas  $\rightarrow q$  : positif (+)

Untuk sistim yang mengeluarkan panas  $\rightarrow q$  : negatif (-)



# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Untuk sistim yang melakukan usaha (kerja)  $\rightarrow w$  : positif

Jika usaha dilakukan terhadap sistim  $\rightarrow w$  : negatif

Energi sistim akan naik apabila :  $q$  (+) dan  $w$  (-)

Energi sistim akan berkurang apabila :  $q$  (-) dan  $w$  (+)

Berlaku :

$$\Delta U = q - w$$

$\Delta U$  = perubahan energi

$q$  = energi panas yang diserap

$w$  = usaha yang dilakukan oleh sistim

# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

- Suatu usaha dilakukan oleh sistem apabila terjadi perubahan volume pada tekanan tetap.

$$w = P \cdot \Delta V$$

Jadi  $\Delta U = q - P \cdot \Delta V \rightarrow P = \text{tekanan}$

$\Delta V = \text{perubahan volume}$

- Jika sistem berlangsung pada  $V$  dan  $P$  tetap, maka  $\Delta V = 0$  dan  $w = 0$ , maka  $\Delta U = q_v$  (pada  $P$  dan  $V$  tetap)

## 2. Hubungannya dengan entalpi (H)

Definisi entalpi :

$$H = U + P \cdot V$$



# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

- Jika P tetap, maka  $\Delta H$  :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (U_2 + P_2 \cdot V_2) - (U_1 + P_1 \cdot V_1) \\ &= (U_2 - U_1) - (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)\end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

Karena  $\Delta U = q_p - P \cdot \Delta V$ , maka :

$$\Delta H = q_p - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = q_p$$

Jadi perubahan entalpi = perubahan panas yang terjadi  
Pada (P,T tetap)

# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Jika  $V$  tetap ( $\Delta V = 0$ ), maka  $\Delta H$  :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (U_2 + P_2 \cdot V_2) - (U_1 + P_1 \cdot V_1) \\ &= (U_2 - U_1) - (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1) \\ \Delta H &= \Delta U + P \cdot \Delta V\end{aligned}$$

Karena :  $\Delta U = q_v$  dan  $\Delta V = 0$ , maka  $\Delta H = q_v$

Jadi perubahan entalpi sama dengan perubahan panas  
Yang terjadi pada ( $V, T$  tetap).



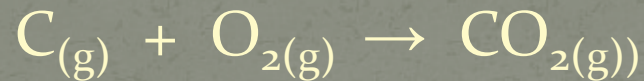
# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

## 3. PENGUKURAN $\Delta H$ DAN $\Delta E$

- a. Untuk reaksi-reaksi yang tidak ada perubahan volume berlaku  $\Delta H = \Delta U$

Reaksi-reaksi yang berlangsung tanpa perubahan volume, adalah :

- Reaksi-reaksi gas yang tidak mengalami perubahan koefisien reaksi ( koefisien sebelum = sesudah reaksi)



- Reaksi –reaksi dalam larutan atau zat padat ( sebenarnya terjadi perubahan volume, tetapi sangat kecil dan diabaikan.

# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

b. Reaksi-reaksi gas yang mengalami perubahan jumlah molekul

Dari persamaan gas ideal :  $PV = nRT$

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$$

Dari  $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

maka :  $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$

Keterangan :

$\Delta H$  = perubahan entalpi

$\Delta E$  = perubahan energi

$\Delta n$  = perubahan jumlah molekul

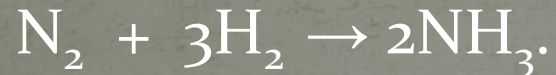
R = tetapan gas umum : 1,987 kalori/mol °K



# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Contoh soal :

1. Pada reaksi :



Besarnya  $\Delta U = -25,4$  Kkal/mol pada suhu  $25^\circ\text{C}$ .

$$R = 1,987 \text{ kalori/mol } ^\circ\text{K}$$

Ditanyakan :  $\Delta H$ .

# HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

2. 1,5 mol gas etilen dibakar sempurna dalam kalorimeter pada suhu  $25^{\circ}\text{C}$ , energi panas yang dihasilkan 186 Kkal. Ditanyakan  $\Delta H$  pada suhu tersebut.



# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

## HK. II. TERMODINAMIKA :

- TIDAK DIRUMUSKAN SECARA MATEMATIS
- DITERANGKAN BEBERAPA PERISTIWA YANG BERHUBUNGAN DENGAN HK KEDUA TERMODINAMIKA

### 1. Proses Spontan dan Tak Spontan

**Proses Spontan** : proses yang dapat berlangsung dengan sendirinya dan tidak dapat balik tanpa pengaruh dari luar . Contoh :

- a. Panas, selalu mengalir dari temperatur tinggi ke temperatur rendah.
- b. Gas mengalir dari tekanan tinggi ke tekanan rendah

# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

c. Air mengalir dari tempat yang tinggi ke tempat yang rendah.

Manfaat Proses Spontan :

- Energi panas dapat menggerakkan mesin panas
- Ekspansi gas dapat menggerakkan piston (motor bakar)
- Air terjun untuk menggerakkan turbin listrik.

**Proses tak spontan** : proses yang tidak dapat berlangsung tanpa pengaruh dari luar. Contoh : panas tak dapat mengalir dari suhu rendah ke suhu tinggi tanpa pengaruh dari luar.



# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

- Semua proses spontan berlangsung dari energi potensial tinggi ke energi potensial yang lebih rendah
- Reaksi kimia akan berlangsung secara spontan apabila reaksinya eksoterm. Jadi diikuti penurunan entalpi. Untuk hal ini entalpi sebagai energi potensial kimia.
- Jika entalpi reaktan lebih tinggi dari entalpi zat hasil, sehingga  $\Delta H$  negatif, maka reaksi bersifat spontan.
- Reaksi endoterm dapat juga berlangsung spontan. Prosesnya berlangsung terus hingga tercapai keadaan setimbang.  
contoh : air menguap secara spontan ke atmosfer. Jumlah air yang menguap = uap yang kembali mengembun.



# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

- Reaksi yang dapat balik juga dapat terjadi secara spontan. Contoh :  $H_2$  bereaksi dengan  $Cl_2$  membentuk HCl. Sebaliknya HCl akan terurai menjadi  $H_2$  dan  $Cl_2$  sampai terjadi keadaan setimbang.
- Proses menuju ke keadaan setimbang juga merupakan proses spontan.
- Kesimpulan : Semua perubahan spontan berlangsung dengan arah tertentu.

## ENTROPI (s)

- Selain perubahan entalpi, perubahan kimia maupun fisika melibatkan perubahan dalam kekacaubalauan (disorder) relatif dari atom-atom, molekul-molekul ataupun ion-ion. Kekacaubalauan (ketidakteraturan) suatu sistim disebut ENTROPI.



# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Contoh :

- Gas yang diwadahi dalam suatu labu 1 L memiliki entropi lebih besar daripada gas dengan kuantitas yang sama ditempatkan dalam labu 10 ml.
- Natrium Klorida dalam bentuk ion-ion gas mempunyai entropi lebih tinggi daripada bentuk kristal padat.
- Air (cair) pada suhu  $0^{\circ}\text{C}$  mempunyai entropi lebih tinggi dari pada es dengan temperatur yang sama.

Jumlah entropi di alam semesta selalu meningkat

Makin tidak teratur :  $S$  semakin meningkat.

# ENERGI BEBAS (FREE ENERGY)

Proses spontan didasarkan atas 2 faktor, yaitu :

- H yang menurun
- $\Delta S$  yang meningkat

Untuk merumuskan dua faktor di atas diperlukan besaran yang disebut : Energi Bebas (F)

Rumus :  $\Delta F = \Delta H - T.\Delta S$

Keterangan :  $\Delta F$  = perubahan energi bebas

$\Delta H$  = perubahan entalpi

T = temperatur

$\Delta S$  = perubahan entropi (kal/der. mol)



# ENERGI BEBAS

Apabila :

- $\Delta F < 0$ , maka  $\Delta S$  meningkat, terjadi proses spontan
- $\Delta F = 0$ , maka  $\Delta H = T \cdot \Delta S$ , terjadi proses setimbang

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Contoh : Hitung energi bebas pembentukan amoniak, dimana diketahui  $\Delta H$  pembentukan 1 mol  $\text{NH}_3$  adalah  $-46,11 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S \text{ NH}_3 = 0,1923 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ . Suhu :  $25^\circ\text{C}$   
 $\Delta S \cdot \text{N}_2 = 0,1915 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  dan  $\Delta S \cdot \text{H}_2 = 0,1306 \text{ kJ/mol} \cdot ^\circ\text{K}$

## ENERGI BEBAS

Hitung  $\Delta F$  untuk reaksi antara CO dan H<sub>2</sub> yang menghasilkan CH<sub>3</sub>OH (metanol). Diketahui :  $\Delta F. CO = -137,3$  kJ/mol,  $\Delta F. H_2 = 0$  kJ/mol dan  $\Delta F. CH_3OH = -166,8$  kJ/mol.



# HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA

## Pernyataan Hukum Ketiga Termodinamika :

- Suatu kristal sempurna pada temperatur nol mutlak mempunyai keteraturan sempurna → entropinya adalah nol.
- Entropi suatu zat yang dibandingkan dengan entropinya dalam suatu bentuk kristal sempurna pada nol mutlak, disebut Entropi Mutlak
- Makin tinggi temperatur zat, makin besar entropi mutlaknya